

05.7.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 22 JUL 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月 4日

出願番号  
Application Number: 特願2003-191881  
[ST. 10/C]: [JP 2003-191881]

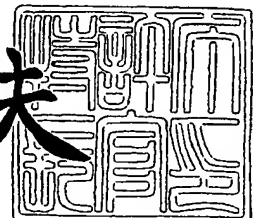
出願人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3048424

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H150229

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 35/02

【発明者】

    【住所又は居所】 富山県富山市西宮町 3 番 1 号 昭和タイタニウム株式会  
社内

    【氏名】 黒田 靖

【発明者】

    【住所又は居所】 富山県富山市西宮町 3 番 1 号 昭和タイタニウム株式会  
社内

    【氏名】 脇坂 安顕

【特許出願人】

    【識別番号】 000002004

    【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100118740

    【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

    【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010227

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** 窒素を含むブルッカイト結晶含有酸化チタン、ゾル、および薄膜ならびにその製造方法

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 0.001～10 質量%の窒素原子を含むブルッカイト結晶含有酸化チタン。

**【請求項 2】** ブルッカイト結晶含有酸化チタンが、Cu-K $\alpha$ 1 線を用いる粉末 X 線回折で測定される面間隔 d (Å) において、 $d = 2.90$  (測定誤差範囲として  $\pm 0.02$  Å) にブルッカイト結晶由来のピークを有していることを特徴とする請求項 1 に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

**【請求項 3】** ブルッカイト結晶含有酸化チタンが、Cu-K $\alpha$ 1 線を用いる粉末 X 線回折で測定される面間隔 d (Å) において、少なくとも 3.46、2.90、2.48、2.14、1.91、1.70、1.67、1.50、1.47 (測定誤差範囲として  $\pm 0.02$  Å) にブルッカイト結晶由来のピークを有していることを特徴とする請求項 2 に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

**【請求項 4】** ブルッカイト結晶含有酸化チタンが、Cu-K $\alpha$ 1 線を用いる粉末 X 線回折で測定される面間隔 d (Å) において、 $d = 2.38$  (測定誤差範囲として  $\pm 0.02$  Å) にアナターゼ結晶由来のピークを有していることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

**【請求項 5】** ブルッカイト結晶含有酸化チタンが、Cu-K $\alpha$ 1 線を用いる粉末 X 線回折で測定される面間隔 d (Å) において、ブルッカイト結晶由来の  $d = 2.90$  近傍のピーク高さ A とアナターゼ結晶由来の  $d = 2.38$  近傍のピーク高さ B との比  $A/B$  が、0.5 より大きいことを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

**【請求項 6】** ピーク高さ比  $A/B$  が、1 から 30 の範囲内であることを特徴とする請求項 5 に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

**【請求項 7】** BET 比表面積から算出される一次粒子径の平均値が 0.01～0.1  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

【請求項 8】請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタンを含む光触媒機能を有する物質。

【請求項 9】請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタンを含むゾル。

【請求項 10】室温において密閉容器中で 240 時間静置後、液面から 80 体積 % の液をデカンテーションで分離し、残りを乾燥して得られる「下層固形分」が、ゾル全体の固形分量の 30 質量 % 未満であることを特徴とする請求項 9 に記載のゾル。

【請求項 11】固形分が 0.01 ~ 10 質量 % の範囲内であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載のゾル。

【請求項 12】窒素原子含有化合物を 1 質量 % 以上含む 75℃ ~ 100℃ の熱水に四塩化チタン水溶液を加え、75℃ ~ 溶液の沸点の温度範囲で加水分解することを特徴とする、請求項 9 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のゾルの製造方法。

【請求項 13】窒素原子含有化合物が、水溶性であることを特徴とする、請求項 12 に記載のゾルの製造方法。

【請求項 14】窒素原子含有化合物が、アンモニア、尿素、ヒドラジン、メチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン水溶液、トリメチルアミン塩酸塩、トリメチルアミン水溶液、エチルアミン塩酸塩、エチルアミン水溶液、ジエチルアミン塩酸塩、ジエチルアミン、トリエチルアミン塩酸塩、トリエチルアミンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の化合物であることを特徴とする請求項 12 に記載ゾルの製造方法。

【請求項 15】窒素原子含有化合物が、アンモニア、尿素、ヒドラジンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の化合物であることを特徴とする請求項 12 に記載のゾルの製造方法。

【請求項 16】窒素原子含有化合物が尿素であることを特徴とする請求項 12 に記載のゾルの製造方法。

【請求項 17】還流冷却装置を備えた反応装置を使用し、加水分解中に系内の窒素含有化合物と塩化水素の逸出を抑制することを特徴とする請求項 12 乃至 16 のいずれか 1 項に記載のゾルの製造方法。

【請求項 18】ゾル中の塩素イオンを塩素元素として 50～10,000 質量 ppm に調整することを特徴とする請求項 12 乃至 16 に記載のゾルの製造法。

【請求項 19】ゾル中の塩素イオンを塩素元素として 100～4,000 質量 ppm に調整することを特徴とする請求項 18 に記載のゾルの製造法。

【請求項 20】請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のブルックライト結晶含有酸化チタンを含む薄膜。

【請求項 21】請求項 8 に記載の光触媒機能を有する物質を含む薄膜。

【請求項 22】請求項 9 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のゾルを用いて形成された薄膜。

【請求項 23】基材がセラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材のいずれかである請求項 20 乃至 22 のいずれか 1 項に記載の薄膜。

【請求項 24】薄膜が焼成したものであることを特徴とする、請求項 20 乃至 23 のいずれか 1 項に記載の薄膜。

【請求項 25】80℃以下の温度で乾燥するのみで光触媒能を発現することを特徴とする、請求項 20 乃至 23 のいずれか 1 項に記載の薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光触媒用酸化チタン、その原料となる酸化チタンゾル、該ゾルを用いてセラミックス、プラスチック等の基材上に形成した酸化チタンの薄膜と、それらの製造方法に関する。特に、波長 400 nm 以上の可視光に対して光触媒としての応答性が高い光触媒機能を有する物質、薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、実用的に代表的な光触媒としては酸化チタンが幅広く使われている。酸化チタンには約 400 nm 以下の波長の紫外線を吸収して電子を励起させる性質がある。そこで、発生した電子とホールは粒子表面に到達すると、酸素や水と化合して様々なラジカル種を発生させる。このラジカル種が主として酸化作用を示し、表面に吸着した物質を酸化分解する。これが光触媒の基本原理である。こう

した酸化チタンの光機能を利用して、抗菌、消臭、防汚、大気の浄化、水質の浄化等の環境浄化が検討されている。

#### 【0003】

近年、いわゆる可視光応答型光触媒の検討が種々なされている。例えば、四塩化チタンまたはチタンテトライソプロポキシドからアンモニア含有溶液により水酸化チタンを作成し、これを焼成することで、 $\text{NO}_x$ を含む酸化チタンが得られ、その酸化チタンが可視光に対して活性があることが報告されている（非特許文献1）。

#### 【0004】

また、X線光電子分光法で結合エネルギー  $458\text{ eV} \sim 460\text{ eV}$  の間にある酸化チタンのチタンのピークの半価幅を4回測定した時の1回目と2回目のチタンのピークの半価幅の平均値をAとし、3回目と4回目のチタンのピークの半価幅の平均値をBとしたときに指数  $X = B/A$  が  $0.97$  以下である酸化チタンが開示されている（特許文献3）。しかし、粉の活性が不満足であるばかりか、着色を示しているが故にその用途には制限がある。現実的には、透明性を要求されるような塗料には不適である、というような欠点を有している。

#### 【0005】

また、従来の多くの可視光応答型の光触媒は、その触媒能の十分な発現のためには、キセノンランプのような強力な光源を必要としている点においても現実性に乏しいと言わざるを得ない。既存の安価な光源、例えば、昼白色蛍光灯のような室内において常用される光源で十分な効果を発揮する光触媒があれば大きな実用上のメリットがある。

#### 【0006】

さらに、光触媒能を種々の基材に付与するために、透明な酸化チタン薄膜が望まれており、その原料として分散性の良好なゾルが望まれている。しかしながら、従来の窒素原子を含有する酸化チタンを含むスラリーにおいては十分な分散性が得られにくく、透明かつ可視光応答性の高い酸化チタン薄膜を得ることが難しかった。

#### 【特許文献1】

特開平 11-43327 号公報

【特許文献 2】

特開 2000-140636 号公報

【特許文献 3】

特開 2000-143241 号公報

【特許文献 4】

特開 2001-72419 号公報

【特許文献 5】

特開 2001-205104 号公報

【特許文献 6】

国際公開特許 WO03/011763 号公報

【非特許文献 1】

Chemical Physics Letters, 123 巻, 126 頁, 1986 年

【非特許文献 2】

日本化学会誌, 8 巻, 1084 頁, 1986 年

【非特許文献 3】

会報光触媒, 4 巻, 51 頁, 2001 年

【非特許文献 4】

会報光触媒, 5 巻, 19 頁, 2001 年

【非特許文献 5】

SCIENCE, 293 巻, 269 頁, 2001 年

【非特許文献 6】

清野 学 著、「酸化チタン 物性と応用技術」、47～74 頁、技報堂出版、1991 年

【非特許文献 7】

J. Appl. Phys., 72 巻, 3072 頁, 1992 年

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、可視光に対する応答性が高いだけでなく、透明な薄膜が得られる酸化チタンゾルを製造することにある。

#### 【0008】

また、セラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材など、種々の基材に、簡易な手法で、可視光に対する応答性の高い光触媒薄膜を形成させること、さらにプラスチックなどの熱に弱い基材に対しても、意匠性を損なうことなく、可視光に対して応答性の高い光触媒薄膜を形成することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ブルッカイト結晶含有酸化チタンを合成する過程において、窒素含有化合物を接触させることによって、窒素原子を含有するブルッカイト結晶含有酸化チタンのゾルが得られることを見出した。

#### 【0010】

また、該ゾルが安定であり、該ゾルからは透明な薄膜が得られることを見出した。

#### 【0011】

さらにこの薄膜は可視光に対しても高い応答性を有する光触媒膜となることを見出した。

#### 【0012】

本発明は以下の発明からなる。

〔1〕 0.001～10質量%の窒素原子を含むブルッカイト結晶含有酸化チタン。

〔2〕 ブルッカイト結晶含有酸化チタンが、Cu-K $\alpha$ 1線を用いる粉末X線回折で測定される面間隔d (Å)において、d=2.90 (測定誤差範囲として $\pm 0.02$  Å)にブルッカイト結晶由来のピークを有していることを特徴とする〔1〕に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

〔3〕 ブルッカイト結晶含有酸化チタンが、Cu-K $\alpha$ 1線を用いる粉末X線回折で測定される面間隔d (Å)において、少なくとも3.46、2.90、2.



48、2.14、1.91、1.70、1.67、1.50、1.47（測定誤差範囲として $\pm 0.02 \text{ \AA}$ ）にブルッカイト結晶由来のピークを有していることを特徴とする〔2〕に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

〔4〕ブルッカイト結晶含有酸化チタンが、Cu-K $\alpha$ 1線を用いる粉末X線回折で測定される面間隔d（ $\text{\AA}$ ）において、 $d = 2.38$ （測定誤差範囲として $\pm 0.02 \text{ \AA}$ ）にアナターゼ結晶由来のピークを有していることを特徴とする〔1〕乃至〔3〕のいずれか1項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

〔5〕ブルッカイト結晶含有酸化チタンが、Cu-K $\alpha$ 1線を用いる粉末X線回折で測定される面間隔d（ $\text{\AA}$ ）において、ブルッカイト結晶由来の $d = 2.90$ 近傍のピーク高さAとアナターゼ結晶由来の $d = 2.38$ 近傍のピーク高さBとの比A/Bが、0.5より大きいことを特徴とする、〔1〕乃至〔4〕いずれか1項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

〔6〕ピーク高さ比A/Bが、1から30の範囲内であることを特徴とする〔5〕に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

〔7〕BET比表面積から算出される一次粒子径の平均値が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする〔1〕乃至〔6〕のいずれか1項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタン。

〔8〕〔1〕乃至〔7〕のいずれか1項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタンを含む光触媒機能を有する物質。

〔9〕〔1〕乃至〔7〕のいずれか1項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタンを含むゾル。

〔10〕室温において密閉容器中で240時間静置後、液面から80体積%の液をデカンテーションで分離し、残りを乾燥して得られる「下層固形分」が、ゾル全体の固形分量の30質量%未満であることを特徴とする〔9〕に記載のゾル。

〔11〕固形分が $0.01 \sim 10$ 質量%の範囲内であることを特徴とする〔9〕または〔10〕に記載のゾル。

〔12〕窒素原子含有化合物を1質量%以上含む $75^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の熱水に四塩化チタン水溶液を加え、 $75^\circ\text{C} \sim$ 溶液の沸点の温度範囲で加水分解することを特徴とする、〔9〕乃至〔11〕のいずれか1項に記載のゾルの製造方法。

〔13〕窒素原子含有化合物が、水溶性であることを特徴とする、〔12〕に記載のゾルの製造方法。

〔14〕窒素原子含有化合物が、アンモニア、尿素、ヒドラジン、メチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン水溶液、トリメチルアミン塩酸塩、トリメチルアミン水溶液、エチルアミン塩酸塩、エチルアミン水溶液、ジエチルアミン塩酸塩、ジエチルアミン、トリエチルアミン塩酸塩、トリエチルアミンからなる群から選ばれた少なくとも1種類の化合物であることを特徴とする〔12〕に記載ゾルの製造方法。

〔15〕窒素原子含有化合物が、アンモニア、尿素、ヒドラジンからなる群から選ばれた少なくとも1種類の化合物であることを特徴とする〔12〕に記載のゾルの製造方法。

〔16〕窒素原子含有化合物が尿素であることを特徴とする〔12〕に記載のゾルの製造方法。

〔17〕還流冷却装置を備えた反応装置を使用し、加水分解中に系内の窒素含有化合物と塩化水素の逸出を抑制することを特徴とする〔12〕乃至〔16〕のいずれか1項に記載のゾルの製造方法。

〔18〕ゾル中の塩素イオンを塩素元素として50～10,000質量ppmに調整することを特徴とする〔12〕乃至〔16〕に記載のゾルの製造法。

〔19〕ゾル中の塩素イオンを塩素元素として100～4,000質量ppmに調整することを特徴とする〔18〕に記載のゾルの製造法。

〔20〕〔1〕乃至〔7〕のいずれか1項に記載のブルッカイト結晶含有酸化チタンを含む薄膜。

〔21〕〔8〕に記載の光触媒機能を有する物質を含む薄膜。

〔22〕〔9〕乃至〔11〕のいずれか1項に記載のゾルを用いて形成された薄膜。

〔23〕基材がセラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材のいずれかである〔20〕乃至〔22〕のいずれか1項に記載の薄膜。

〔24〕薄膜が焼成したものであることを特徴とする、〔20〕乃至〔23〕のいずれか1項に記載の薄膜。

〔25〕80℃以下の温度で乾燥するのみで光触媒能を発現することを特徴とする、〔20〕乃至〔23〕のいずれか1項に記載の薄膜。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明におけるブルッカイト結晶含有酸化チタンとは、例えば、【非特許文献6】に記載されているようなブルッカイト型酸化チタンの特徴を有する結晶相を含んでいることを言う。ブルッカイト型の結晶相のみからなるものに限定されるものではなく、ルチル型の結晶相、アナターゼ型の結晶相を含んでいても良い。また、非晶質な部分を含んでいても良い。少なくとも、明らかにブルッカイト型の特徴を有する結晶相の存在が確認できることが必要である。ブルッカイト結晶相の存在を確認する方法として、最も簡便で汎用的に用いられる方法は、粉末X線回析法である。酸化チタンにブルッカイト結晶相が存在する場合、Cu-K $\alpha$ 1線の回折角から算出される面間隔 $d$  (Å) について、3.46、2.90、2.48、2.14、1.91、1.70、1.67、1.50、1.47などにピークの存在が確認できる。ピーク値には測定誤差として0.02 Å程度の誤差が許容される。

#### 【0014】

粉末X線回折法で算出される、 $d=2.90$  Å近傍のピークは、ブルッカイト結晶相固有の典型ピーク、 $d=2.38$  Å近傍のピークはアナターゼ結晶相固有の典型ピーク、 $d=3.25$  Å近傍のピークはルチル結晶相固有の典型ピークであることが知られている。

#### 【0015】

したがって、これらのピーク高さを比較すれば、酸化チタンにおけるブルッカイト、アナターゼ、ルチルの各結晶相の存在比率が概算できる。

#### 【0016】

本発明の酸化チタンの合成方法では、高温での処理を行わないため、ルチルの存在比率は小さくなる。従って、ブルッカイトとアナターゼの存在比率、つまり、 $d=2.90$  近傍のピーク高さAと、 $d=2.38$  近傍のピーク高さBによって、酸化チタンの結晶相を特徴付けることができる。

## 【0017】

本発明では、ブルッカイト結晶相が含まれている必要がある。つまり、ブルッカイト結晶相固有の典型ピークである  $d = 2.90 \text{ \AA}$  近傍のピークが検出されれば良いが、ブルッカイト結晶相とアナターゼ結晶相との存在比であるピーク高さ比  $A/B$  の値が、0.5 より大きいことが好ましい。 $A/B$  の値が1 より大きいとさらに好ましく、より好ましくは1から30の範囲であり、さらに好ましくは1から10である。

$A/B$  の値が0.5 より小さいと、ゾルの安定性が良くない。一方、 $A/B$  の値が30 より大きいと、合成が難しく実用的でない。本発明のブルッカイト結晶含有酸化チタンは、可視光に対する応答性を高めるために、窒素原子が含まれている。窒素原子の含有量は、0.001～10質量%であり、好ましくは0.01～5.0質量%であり、より好ましくは0.1～2.0質量%である。0.001質量%以下では、可視光に対する応答性が低下する場合がある。また、10質量%以上の場合、酸化チタン本来の特徴が失われてしまい、光触媒能が低下してしまう。

## 【0018】

酸化チタン中の窒素原子の定量法に関しては公知の方法を用いればよく、特に制限はないが、例えば日本工業規格 (JIS) H1612「チタン及びチタン合金中の窒素定量方法」に準ずる方法を用いれば良い。

## 【0019】

窒素原子の存在は、酸化チタン粒子の粒子内であっても、表面であってもよい。粒子内であれば、酸素原子を置換した位置であってもいいし、結晶格子間に存在していてもいい。表面に存在する場合には、部分的な被覆としての存在が好ましい。部分的に存在する形態としては、島状であっても、群島状であっても、マスクメロン状であってもかまわない。

## 【0020】

窒素原子を導入する方法に特に制限はない。例えば、ブルッカイト結晶含有酸化チタンをターゲットとして、窒素を含む雰囲気中でスパッタする方法が挙げられる。また、ブルッカイト結晶含有酸化チタンまたはその薄膜を、アンモニアを

含む雰囲気と接触させる方法が挙げられる。その際の温度は特に制限されないが、ブルッカイト型の結晶構造をルチル型の結晶構造に転移させない場合には、0～400℃の範囲内で実施するのが好適である。

#### 【0021】

本発明のブルッカイト結晶含有酸化チタンは、他の粒子、粉末、焼結物、液状物などに混合したり付着させたりして使用することも可能である。本発明において、光触媒機能を有する物質とは、粒子、粉末、焼結物、成形体、樹脂などの固体、ゾル、スラリー、ペースト、コーティング組成物などの液状物であって、酸化チタンを光触媒成分として含有する物質を意味する。

#### 【0022】

本発明におけるゾルについて説明する。

#### 【0023】

ゾル中の固形分は、該ゾル100gをビーカーに秤取り、120℃の恒温乾燥器に30時間以上入れておき、残った固形分の質量を秤量することで測定される。

#### 【0024】

さらに、本発明におけるゾルは、安定なゾル状態を維持していることが特徴であり、長時間静置しても固形分が沈降しない。そのことを定義するため、以下のような測定法を定めた。密閉容器に入れて、室温にて240時間静置後、液面から80体積%相当分をデカンテーションで分離し、残りを120℃の恒温乾燥器に30時間以上入れておき、水分を蒸発させる。残った固形分の質量を測定することで、「下層固形分量」とした。この下層固形分が、ゾル全体の固形分量の30質量%未満であることが、本発明のゾルの特徴である。

#### 【0025】

ゾルを塗膜して光触媒薄膜を作成することを考慮した場合、ゾル中の固形分は、0.01～10質量%であることが好ましい。固形分が0.01質量%より少ない場合は、塗膜した際に光触媒能を有する薄膜を得ることができなくなる。また、固形分が10質量%より多い場合は、ゾルとしての安定性が悪くなると同時に、塗膜して得られる薄膜の透明性が悪くなる。

## 【 0 0 2 6 】

本発明のゾルは、これを濾過、水洗、乾燥することにより酸化チタン粒子を得ることもできる。ゾル中の酸化チタン粒子は細かい方が酸化チタン薄膜の光触媒作用が高まり、また透明性もよくなる。また触媒作用の点から酸化チタン粒子が結晶質であることが好ましい。但し、細かすぎる酸化チタン粒子を得ることは製造上の困難を伴うので、ゾル中の酸化チタン粒子の一次粒子径は平均で  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$  であり、好ましくは  $0.02 \sim 0.08 \mu\text{m}$  であり、より好ましくは  $0.03 \sim 0.06 \mu\text{m}$  である。

## 【 0 0 2 7 】

本発明のゾルの製造方法について、特に制限はないが、以下に記載した方法を例示することができる。

ブルッカイト結晶含有酸化チタンゾルは、特許文献 1 の方法により製造することができる。ブルッカイト結晶含有酸化チタンのゾルを得るには、酸化チタンを形成する際の塩素イオン濃度と温度を制御することが重要である。その際、加水分解により塩化水素が生成する四塩化チタンを原料として用いることが好ましい。つまり、四塩化チタンを特定の条件で加水分解することにより本発明のゾルを効率的に得ることができる。四塩化チタンの加水分解において生成する塩化水素は、反応槽からの逸出を防止し、できるだけゾル中に残留させることが好ましい。発生する塩化水素を逸出させながら四塩化チタンの加水分解を行うと、ゾル中の酸化チタンは粒子径が小さくなりやすく、また結晶性もよくない。

## 【 0 0 2 8 】

加水分解により発生する塩化水素は完全に逸出が防止されていなくても抑制されていればよい。またその抑制方法も、塩化水素の逸出が抑制できるものであれば特に限定されず、例えば加圧することによっても可能であるが、最も容易にして効果的な方法は加水分解の反応槽に還流冷却器を設置して加水分解を行う方法である。加水分解反応によって水及び塩化水素の蒸気が発生するが、その大部分は還流冷却器により凝縮し、反応槽に戻されるので反応槽から外に塩化水素が逸出することは殆どない。

## 【 0 0 2 9 】

加水分解する四塩化チタン水溶液中の四塩化チタンの濃度は低過ぎると生産性が悪く、生成する酸化チタンゾルから薄膜を形成する際の効率が低下する。また四塩化チタンの濃度が高過ぎると反応が激しくなって、得られる酸化チタンの粒子が微細になりにくく、かつ酸化チタン粒子の分散性も悪くなるために透明薄膜形成材としては適さない。従って、加水分解により酸化チタンの濃度の高いゾルを生成させ、これを多量の水で希釈して酸化チタンの濃度を  $0.05 \sim 10 \text{ mol/L}$  に調整する方法は好ましくない。ゾルの生成時において酸化チタンの濃度を  $0.05 \sim 10 \text{ mol/L}$  に調整する方法が好ましく、そのためには加水分解される四塩化チタン水溶液中の四塩化チタンの濃度は生成する酸化チタンの濃度と大差ない値、約  $0.05 \sim 10 \text{ mol/L}$  とすればよい。ただし、必要ならば以後の工程で少量の水の添加もしくは濃縮することで濃度を  $0.05 \sim 10 \text{ mol/L}$  に調整してもよい。

#### 【0030】

加水分解における温度は  $75^\circ\text{C}$  から四塩化チタン水溶液の沸点迄の範囲が好ましい。 $75^\circ\text{C}$  未満では加水分解反応に長時間を要し、さらに、ブルッカイト型酸化チタンを得にくい。加水分解は、10分から12時間程度、所定の温度に保持して行う。この保持時間は加水分解の温度が高温である程短くてよい。四塩化チタン水溶液の加水分解は、四塩化チタンと水との混合溶液を反応槽中で所定の温度に加熱してもよく、また水を反応槽中で予め加熱しておき、これに四塩化チタンを添加し、所定の温度にしてもよい。この加水分解により一般的にはブルッカイト型にアナターゼ型及び／又はルチル型が混合した酸化チタンが得られる。ブルッカイト型の酸化チタンの含有率を高めるには水を反応槽で予め  $75 \sim 100^\circ\text{C}$  に加熱しておき、これに四塩化チタン水溶液を添加し、 $75^\circ\text{C}$  ～溶液の沸点の温度範囲で加水分解する方法が適する。

#### 【0031】

ここで、窒素原子を含有するブルッカイト結晶含有酸化チタンのゾルを得るには、四塩化チタンの加水分解の際に、窒素原子含有化合物を反応系内に共存させる方法がある。例えば、窒素原子含有化合物を含む水を反応槽で予め  $75 \sim 100^\circ\text{C}$  に加熱しておき、これに四塩化チタン水溶液を添加し、 $75^\circ\text{C}$  ～溶液の沸点

の温度範囲で加水分解する。

この際の窒素原子含有化合物は、特に限定されないが、物質中に窒素原子を含んでいれば良く、単体でも複数の化合物の混合物でも良い。

#### 【0032】

例として、アンモニア、尿素、ヒドラジン、メチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン水溶液、トリメチルアミン塩酸塩、トリメチルアミン水溶液、エチルアミン塩酸塩、エチルアミン水溶液、ジエチルアミン塩酸塩、ジエチルアミン、トリエチルアミン塩酸塩、トリエチルアミン、アニリン、アセトニトリル、アクリロニトリル、ベンゾニトリル、イソフタロニトリル、テレフタロニトリル、ニトロベンゼン、ピリジン、ヒダントイン、グリシン、グリシン塩酸塩、グリシンナトリウム塩水和物、グリシンアミド、アラニン、アラニンアミド塩酸塩、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、アクリルアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチレンジアミン、アミノフェノール、ピコリン酸、ピコリン、ニコチン酸、クロロアニリン、クロロニトロアニリンなどが挙げられる。

#### 【0033】

ここで用いる窒素原子含有化合物は水溶性である方が好ましく、例として、アンモニア、尿素、ヒドラジン、メチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン水溶液、トリメチルアミン塩酸塩、トリメチルアミン水溶液、エチルアミン塩酸塩、エチルアミン水溶液、ジエチルアミン塩酸塩、ジエチルアミン、トリエチルアミン塩酸塩、トリエチルアミン、アニリン、アセトニトリル、グリシン、グリシン塩酸塩、グリシンナトリウム塩水和物、アラニン、アラニンアミド塩酸塩、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ピコリン酸、ニコチン酸などが挙げられる。

#### 【0034】

より好ましくは、アンモニア、尿素、ヒドラジン、メチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン水溶液、トリメチルアミン塩酸塩、トリメチルアミン水溶液、エチルアミン塩酸塩、エチルアミン水溶液、ジエチルアミン塩酸塩、ジエチルアミン、トリエチルアミン塩酸塩、トリエチルアミンの群から選



ばれた1種類以上の化合物である。

#### 【0035】

さらに好ましくは、アンモニア、尿素、ヒドラジンの群から選ばれた1種類以上の化合物であり、中でも、もっとも好ましいのは尿素である。

#### 【0036】

窒素原子含有化合物から窒素原子が酸化チタンに取り込まれる機構について、詳細は不明であるが、窒素原子含有化合物が熱分解されて四塩化チタンの加水分解中に取り込まれ、窒素原子含有酸化チタンになるものと思われる。

#### 【0037】

加水分解の際に塩化水素の逸出を防ぐために還流冷却管を使用する方法を説明したが、この方法は窒素含有化合物あるいはその熱分解によって生じる窒素含有成分の逸出を防ぎ、酸化チタン中に窒素原子を取り込み易くする目的でも有効である。

#### 【0038】

窒素は、酸化チタン中の酸素の一部を置換しているものと考えられる。酸化チタンの酸素が窒素で置換された場合、X線光電子分光分析におけるTi-Nの結合エネルギーが396 eVであると報告されているが（非特許文献7）、本発明で得られた窒素原子含有酸化チタンにおいても、396 eVにおけるピークが確認された。

#### 【0039】

本発明において生成したゾルは脱塩素処理やあるいは支障ない範囲で水の添加、脱水等により塩素イオン濃度を任意に調整することができる。塩素イオンは、該ゾルから薄膜を形成した際の基材への密着性および薄膜の透明性に影響を与える。ゾル中の塩素イオンは、塩素元素として50～10,000質量ppmに調整することが好ましく、より好ましくは100～4,000質量ppmである。50質量ppm未満では基材に形成した酸化チタン薄膜の基材との密着性が十分でない。10,000質量ppmを越えると薄膜の透明性が劣る。

#### 【0040】

上記の塩素イオンの作用については定かでないが、酸化チタンゾル中において

酸化チタン粒子間の電気的な反発が多くなって、粒子の分散性が良好となり、高い透明性が得られると推定される。さらに、ゾル中の塩素イオン濃度は、基材に薄膜を形成した場合の膜強度および剥離強度にも影響を与える。

#### 【0041】

生成したゾルに後から塩素イオンを塩素元素として50～10,000質量ppm含めることも可能である。これによって該ゾルから形成された薄膜は触媒機能に優れ、基材との密着性も高いものとなる。

#### 【0042】

脱塩素処理は一般的に使用される公知の手段でよく、例えば、電気透析、イオン交換樹脂、電気分解などが採用可能である。脱塩素の程度はゾルのpHを目安にすればよく、塩素イオンが50～10,000質量ppmの場合、pHは約5～0.5、塩素イオンが100～4,000質量ppmの場合、pHは約4～1である。

#### 【0043】

本発明のゾルに有機溶媒を加え、水と有機溶媒の混合物に酸化チタン粒子を分散させることもできる。

#### 【0044】

本発明の酸化チタンゾルの製造方法はバッチ式に限らず、反応槽を連続槽にして四塩化チタンと水を連続投入しながら、投入口の反対側で反応液を取り出し、引き続き脱塩素処理するような連続方式も可能である。

#### 【0045】

本発明の酸化チタンゾルから酸化チタンの薄膜を形成する場合、加水分解反応で生成したゾルをそのまま用いるのが好ましい。本発明で得られたゾルは、粒子の一次粒子径が小さいと同時に分散性が良好であるので、ゾルの状態で白濁している場合であっても、薄膜を形成した場合には透明なものとできる。

#### 【0046】

本発明で得られた窒素を含有するブルッカイト結晶含有酸化チタンのゾルを薄膜形成に用いる場合、塗膜の成膜性を高めるためにゾルに水溶性高分子を少量、例えば10～10,000質量ppm程度添加してもよい。水溶性高分子として

はポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、CMC、澱粉などが好適である。

#### 【0047】

本発明の窒素を含有するブルッカイト結晶含有酸化チタンのゾルを各種の材料、成形体等の基材に塗布することによって、基材の表面に酸化チタン薄膜を容易に形成することができる。基材としてはセラミックス、ガラス、金属、プラスチック、木材、紙等殆ど制限なく対象とすることができる。基材をアルミナ、ジルコニア等からなる触媒担体とし、これに酸化チタン薄膜の触媒を担持して触媒として使用することもできる。

#### 【0048】

また蛍光灯等の照明器具のガラスやそのプラスチックカバー等を基材としてこれに酸化チタン薄膜を形成すれば薄膜は透明であり、かつ光触媒作用を有するので光を遮蔽することなく油煙等の有機物を分解することができ、ガラスやカバーの汚れを防止するのに有効である。また建築用ガラスや壁材に酸化チタン薄膜を形成すれば同様に汚れを防止することが可能になるので、高層ビルなどの窓材や壁材に用いることができ、清掃作業を必要としなくなるためビル管理コスト削減に役立つ。

#### 【0049】

本発明で得られる光触媒薄膜は、可視光に対する応答性も高いため、特に室内での微弱光に対しても光触媒能を発現できる特長を持つ。ここで言う光触媒能は、防汚性、防曇性、超親水性、有機物の光分解性などを示す。

#### 【0050】

酸化チタンゾルを基材に塗布するには基材をゾル中に浸漬する方法、基材にゾルをスプレーする方法、ゾルを刷毛で基材に塗布する方法などが採用される。ゾルの塗布量は液状の厚さにして0.01～0.2mmが適当である。塗布後乾燥して水分を除去すれば薄膜が得られ、このままでも触媒等の用途に供することができる。また、成膜後に紫外線を照射することは光触媒能を高めるために有効である。表面近傍に残存する有機物が紫外線照射による光触媒作用で分解して、光触媒粒子が膜表面により存在しやすくなるためであろうと考えられる。

## 【0051】

本発明の窒素を含有するブルッカイト結晶含有酸化チタンのゾルの場合、安定したゾルでありながら、ゾル中の酸化チタン微粒子はある程度の結晶性を有している点も一つの特長である。従って、本発明のゾルは、プラスチック、紙など、熱に弱い基材に対しても光触媒能を有する薄膜を形成しやすいという効果を發揮する。

## 【0052】

さらに本発明の薄膜は、可視光応答性が高いという顕著な特長を併せ持つ光触媒体となる。

## 【0053】

基材が金属やセラミックス、例えばガラス等の耐熱性である場合は酸化チタン薄膜を形成後焼成することができ、これによって薄膜は一層強く基材に密着し、薄膜の硬度も上る。この焼成温度は200℃以上が好ましい。焼成温度の上限には特に制限はなく、基材の耐熱性に応じて定めればよいが、あまり温度を高くしても薄膜の硬度や基材との密着性は増さないので800℃以下が適当である。また、ブルッカイト型の結晶構造を維持するには700℃以下の温度で焼結するのがよい。焼成の雰囲気は特に制限されず、大気中でも構わない。焼成時間は特に制限はなく、例えば1～60分の範囲で行えばよい。

## 【0054】

本発明の透明薄膜をより強固で基材に対する接着力を高めるために、適当な接着剤を酸化チタンゾルに添加することもできる。例えば、有機シリカ化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシドの群から選ばれた1種類または2種類以上の混合物が好適である。添加量は本発明の酸化チタンゾル中の酸化チタンに対し、加水分解されて得られる金属酸化物換算にして1～50重量%程度でよい。添加量が1重量%未満であると、接着剤の添加効果が低い。また、50重量%を越えると、基材に対する接着強度は非常に強固になるが、酸化チタン粒子が接着剤に覆われて光触媒能が低下する場合があるので好ましくない。

## 【0055】

この場合成膜直前に混合するか、あらかじめゾルに混合した状態にするかは、接着剤の性質により選択すればよく、どちらを採用しても本発明の効果には影響しない。

#### 【0056】

この接着剤を含む薄膜は焼成しなくてもよいが焼成することもできる。また、成膜後に紫外線を照射することは光触媒能を高めるために有効である。

#### 【0057】

光触媒性や親水性を付与する対象となる物品としては、とくに制限されないが、各種建材、機械、車両、ガラス製品、家電製品、農業資材、電子機器、工具、食器、風呂用品、トイレ用品、家具、衣類、布製品、繊維、革製品、紙製品、スポーツ用品、蒲団、容器、眼鏡、看板、配管、配線、金具、衛生資材、自動車用品などを例示することができる。また、シックハウス対策や、水・大気・土壌中のPCBやダイオキシン類のような有機塩素化合物の分解、水・土壌中の残留農薬や環境ホルモンの分解などに有効な環境浄化機器・装置にも応用できる。その際には、あらかじめブルックait結晶含有酸化チタンを樹脂に練りこんだり、繊維に混合したりしたものを物品等成形時の原料に混合することも可能であるが、特に限定されない。

#### 【0058】

また、物品が効果的にその光触媒性や親水性を発現することができる光源として、太陽、蛍光灯、白熱電球、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、水銀キセノンランプ、メタルハライドランプ、発光ダイオード、レーザー、有機物の燃焼炎などを例示することができる。また蛍光灯としては、白色蛍光灯、昼白色蛍光灯、昼光色蛍光灯、温白色蛍光灯、電球色蛍光灯、ブラックライト、などを例示することができるが、特にこれらに限定されない。

#### 【0059】

本発明による酸化チタンゾルを用いて製造される酸化チタン薄膜は、不純物が非常に少なく、酸化チタン微粒子が非常に微細な粒子あり、さらにこの酸化チタン微粒子が1次粒子に限りなく近い状態にまで分散しているという顕著な特徴を有している。また、結晶性が高いことから光触媒能力が高く、可視光に対する応

答性も高い。

### 【0060】

窒素を含むブルッカイト結晶含有酸化チタンおよびその薄膜を、さらにアンモニア気流中でアニールしたり、スパッタリングすることも可能である。また、窒素原子以外の原子（イオウ、遷移金属元素など）を導入することも可能である。

### 【0061】

#### 【実施例】

以下、実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

### 【0062】

#### 【実施例1】

（窒素含有ブルッカイト結晶含有酸化チタンゾルの合成、固形分の分析）

反応槽にイオン交換水700mLと尿素11.3gを加え、攪拌しながら加熱して温度を95℃に保持した。そこへTi濃度15質量%の四塩化チタン水溶液（住友チタニウム株式会社）120gを60分間かけて滴下した。滴下終了後に温度を101℃とし、攪拌しながら60分間保持した。得られた白色懸濁液を電気透析機にかけてpHを4.0にした。さらに限外濾過膜で濃縮して白色スラリーを得た。この白色スラリーの一部をガラス製密閉容器に入れ、室温にて240時間静置し、80体積%の液量をデカンテーションで分離し、残りを120℃の恒温乾燥器内に30時間入れて乾燥させた。こうして得られた粉末の質量を測定し、「下層固形分量」を求めた。

### 【0063】

別途、白色スラリーの一部を採取し、乾燥恒量法により固形分濃度を測定した。以上の結果、全体の固形分濃度は4.2質量%、下層固形分は、全体の固形分の22質量%であった。その際、得られた固形分は黄色味を帯びていた。この固形分をメノウ乳鉢で粉碎し、粉末X線回折の測定を行った。測定装置としてRigaku-Rint Ultima+を使用した。X線源はCuK $\alpha$ 1を使用し、出力は40kV-20mA、スリットはDS1°-SS1°-RS0.3mmとし、スキャンスピード2°/minで10°~80°の範囲について測定した

。得られた回析チャートを図1に示す。 $d=2.90$  ( $2\theta=30.8$ )のピーク高さAと、 $d=2.38$  ( $2\theta=37.7$ )のピーク高さBとの比A/Bは、1.5で、ブルッカイト結晶構造を有する酸化チタンを含んでいることを確認した。

#### 【0064】

この酸化チタン中の窒素含有量を、日本工業規格(JIS) H1612に準ずる方法で測定したところ、0.47質量%であった。さらに、この粉末のX線光電子分光分析を行ったところ、396 eVのピークの存在が確認され、Ti-N結合が確認された。

#### 【0065】

また、酸化チタンの一次粒子の平均粒子径はBET比表面積値を用い、粒子を真球と仮定することにより(1)式より求めたところ $0.04\mu\text{m}$ であった。

#### 【0066】

$D1 = 6 / \rho S$  (1) ( $\rho$ : 粒子の真比重、 $S$ : BET比表面積)  
(光触媒活性評価)

酸化チタン粉末0.1gを直径90mmのガラス製シャーレ上に広げ、テドラー(登録商標)バッグ5L(ジーエルサイエンス(株)製)内に置き、アセトアルデヒド20体積ppmを含む空気約5Lを封入した。これを3つ用意し、一つは暗所に置き、別の一つは昼光色蛍光灯(東芝ライテック(株)製、メロウホワイト(登録商標)、20W)下で照度が6000ルクスとなる所に置き、別の一つは紫外線吸収膜付蛍光灯(東芝ライテック(株)製、紫外線吸収膜付蛍光灯、20W)下で照度が6000ルクスとなる所に置いた。2時間経過後のテドラー(登録商標)バッグ内のアセトアルデヒド濃度を、ガス検知管((株)ガステック製、No. 92L)で測定した。その結果、暗所に置いたものは15体積ppm、昼光色蛍光灯下に置いたものは体積3ppm、紫外線吸収膜付蛍光灯下に置いたものは6体積ppmであった。

#### 【0067】

#### 【実施例2】

(薄膜の作成)

実施例 1 で得られたゾル 20 g に、ヒドロキシ塩化ジルコニウム水溶液 ( $ZrO_2$  として 5 質量% 含有) 4 g とエチルアルコール 10 g を加え、混合し、コーティング液を調製した。このコーティング液 4 mL を 20 cm × 20 cm のガラス板上に垂らし、ガラス棒で全体に広げた後に、垂直に 10 分間保持して余分なコーティング液を流下除去した。これを、150℃の恒温乾燥器に入れ、10分間保持した。得られた薄膜は、無色透明であり、3H の鉛筆で引っ掻いても剥がれなかった。

(光触媒活性評価)

上記で得た薄膜付ガラス板を、テドラー (登録商標) バッグ 5 L (ジーエルサイエンス (株) 製) 内に置き、アセトアルデヒド 20 体積 ppm を含む空気約 5 L を封入した。これを 3 つ用意し、実施例 1 で記載した方法で光に照射させ、4 時間経過後のアセトアルデヒド濃度を同様に測定した。その結果、暗所に置いたものは 19 体積 ppm、昼光色蛍光灯下に置いたものは 5 体積 ppm、紫外線吸収膜付蛍光灯下に置いたものは 8 体積 ppm であった。

【0068】

【実施例 3】

(バインダー溶液の調製)

還流冷却器を備えた 200 mL フラスコにイオン交換水 90 mL とメタノール 30 mL とアセチルアセトン 5 g と酢酸 5 g とを入れて、攪拌しながら加熱して 70℃に保持した。そこへアルミニウムトリイソプロポキシド 12 g を添加して、2 時間還流した。その後、攪拌下放冷してバインダー溶液とした。

(薄膜の作成)

実施例 1 で得られたゾル 20 g に、イオン交換水 50 g と上記で得られたバインダー溶液 30 g を加え、混合し、コーティング液を調製した。このコーティング液 4 mL を 20 cm × 20 cm のガラス板上に垂らし、ガラス棒で全体に広げた後に、垂直に 10 分間保持して余分なコーティング液を流下除去した。これを、室温 (15℃～25℃の範囲内) で 24 時間乾燥、硬化させた。得られた薄膜は、無色透明であり、3H の鉛筆で引っ掻いても剥がれなかった。

(光触媒活性評価)



実施例 2 に記載したのと同様の方法で、得られた薄膜の光触媒活性評価を行った。その結果、暗所に置いたものは 19 体積 ppm、昼光色蛍光灯下に置いたものは 8 体積 ppm、紫外線吸収膜付蛍光灯下に置いたものは 11 体積 ppm であった。

#### 【0069】

##### 【比較例 1】

(窒素を含有しないブルッカイト結晶含有酸化チタンのゾルの合成、固形分の分析)

反応槽に尿素を加えずに、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、酸化チタンのゾルを調製した。この白色スラリーについて、実施例 1 と同様方法で、ゾルの固形分と下層固形分を求めた。ゾル全体の固形分は 4.4 質量%、下層固形分は、ゾル全体の固形分の 21 質量%であった。その際、得られた固形分は白色であった。この固形分をメノウ乳鉢で粉碎し、実施例 1 に記載したのと同じ条件で粉末 X 線回折の測定を行った。得られた回折チャートを図 2 に示す。実施例 1 で定義したピーク高さ比 ( $A/B$ ) は 3.0 であり、ブルッカイト結晶構造の酸化チタンを含んでいることを確認した。この酸化チタン中の窒素含有量を、日本工業規格 (JIS) H1612 に準ずる方法で測定したところ、測定限界 (0.01 質量%) 未満であった。また、この酸化チタンの平均一次粒子径を (1) 式から求めたところ 0.04  $\mu\text{m}$  であった。これらの結果から、窒素を含んでいないことを除けば、実施例 1 で得られたのとはほぼ同様のゾル、並びに酸化チタンが得られたと判断した。

(光触媒活性評価)

実施例 1 に記載したのと同様の方法で、光触媒活性評価を行った。その結果、暗所に置いたものは 15 体積 ppm、昼光色蛍光灯下に置いたものは 0 体積 ppm、紫外線吸収膜付蛍光灯下に置いたものは 13 体積 ppm であった。昼光色蛍光灯下での光触媒活性は実施例 1 のものよりも優れていたが、可視光に対する応答性は、明らかに劣っていた。

##### 【比較例 2】

(窒素含有酸化チタンのゾルの合成、固形分の分析)

反応槽にイオン交換水 700 mL と尿素 11.3 g を加え、室温下、Ti 濃度 15 質量% の四塩化チタン水溶液（住友チタニウム株式会社）120 g を加えた。攪拌しながら、28% アンモニア水を加えていき、pH を 8 とした。このとき、白色の酸化チタンが得られた。続いて、温度を 101℃ とし、攪拌しながら 60 分間保持した。得られた白色懸濁液を限外濾過膜で洗浄、濃縮して白色スラリーを得た。この白色スラリーの一部をガラス製密閉容器に入れ、室温にて静置しておいたところ、24 時間後には、透明な上澄液と白色沈澱とに完全に分離した。すなわち、安定なゾルとはならなかった。そのまま、240 時間静置しておき、実施例 1 で記載した「下層固形分」を測定した。

これを良く攪拌した状態で、別途、白色スラリーの一部を採取し、乾燥恒量法により固形分濃度を測定した。その結果、ゾル全体の固形分は 4.8 質量%、下層固形分は、ゾル全体の固形分の 96 質量% であった。その際、得られた固形分は黄色味を帯びていた。この固形分をメノウ乳鉢で粉碎し、実施例 1 に記載したのと同様の条件で、粉末 X 線回折の測定を行った。得られた回折チャートを図 3 に示す。実施例 1 で定義したピーク高さ比 ( $A/B$ ) は 0.1 未満であり、得られた粉末は明らかにアナターゼ結晶構造の酸化チタンであって、ブルッカイト結晶構造酸化チタンは含まれていないことがわかった。

#### 【0070】

この酸化チタン中の窒素含有量を、日本工業規格 (JIS) H1612 に準ずる方法で測定したところ、0.33 質量% であった。この粉末の X 線光電子分光分析を行ったところ、396 eV のピークの存在が確認され、Ti-N 結合が確認された。

#### 【0071】

また、この酸化チタンの平均一次粒子径を (1) 式から求めたところ 0.12  $\mu\text{m}$  であった。

(光触媒活性評価)

実施例 1 に記載したのと同様の方法で、光触媒活性評価を行った。その結果、暗所に置いたものは 17 体積 ppm、昼光色蛍光灯下に置いたものは 13 体積 ppm、紫外線吸収膜付蛍光灯下に置いたものは 16 体積 ppm であった。光触媒

活性は実施例 1 のものよりも明らかに劣っていた。

#### 【0072】

##### 【比較例 3】

(薄膜の作成)

実施例 2 に記載したのと同様の方法で、比較例 2 で得られたゾルをガラス上にコートし、薄膜を作成した。得られた薄膜は明らかに白濁しており、3H の鉛筆で引っ掻いたところ、剥がれてしまった。

#### 【0073】

##### 【発明の効果】

本発明の窒素原子を含有するブルッカイト結晶含有酸化チタン、光触媒体、ゾルを使用することで、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材などの種々の基材に、簡易な手法で、可視光に対して応答性の高い光触媒能を付与させることが可能となった。特に、該ゾルを用いて形成された薄膜は透明性が高いため、様々な基材や物品に対しても、意匠性を損なうことなく同様の光触媒能を付与することが可能である。

#### 【0074】

本発明の窒素原子を含有するブルッカイト結晶含有酸化チタンのゾルは、安定したゾルでありながら、ゾル中の酸化チタン微粒子はある程度の結晶性を有している点も一つの特長であり、プラスチック、紙など、熱に弱い基材に対しても光触媒能を有する薄膜を形成しやすい。

#### 【0075】

本発明による酸化チタンゾルを用いて製造される酸化チタン薄膜は、不純物が非常に少なく、酸化チタン微粒子が非常に微細な粒子であり、さらにこの酸化チタン微粒子が 1 次粒子に限りなく近い状態にまで分散しているという顕著な特徴を有している。また、結晶性が高いことから光触媒能力が高く、可視光に対する応答性も高い。

#### 【0076】

さらに、本発明の薄膜は、膜強度および剥離強度が強いという特徴を有しているだけでなく、成膜後に紫外線を照射するで光触媒能を高めることも可能である

。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 窒素含有ブルッカイト型酸化チタンの粉末 X 線回折図

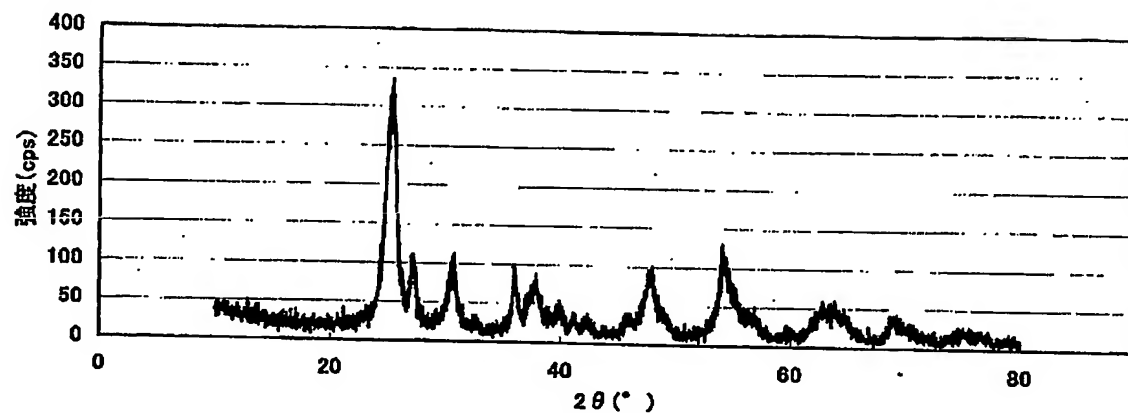
【図 2】 ブルッカイト型酸化チタンの粉末 X 線回折図

【図 3】 アナターゼ型酸化チタンの粉末 X 線回折図

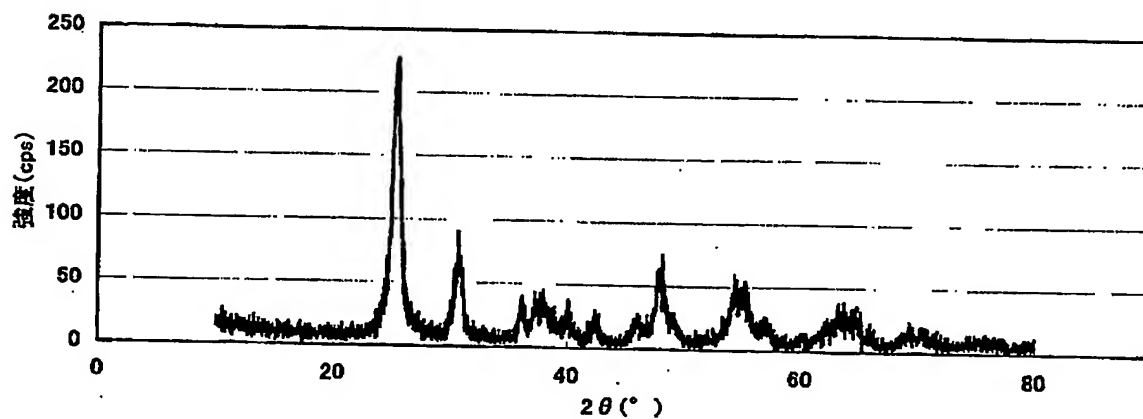
【書類名】

図面

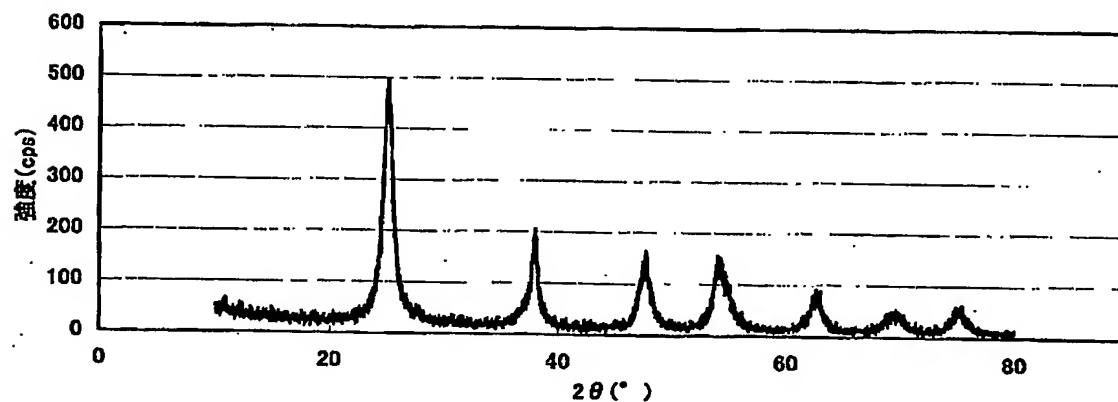
【図 1】



【図 2】



【図 3】





**【書類名】 要約書****【課題】**

セラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材など、種々の基材に、容易な手法で、可視光に対して応答性の高い光触媒能を付与させる方法を提供する。同時に、プラスチックなどの熱に弱い基材に対しても、意匠性を損なうことなく、同様の光触媒能を付与する方法を提案する。

**【解決手段】**

ブルッカイト型結晶含有酸化チタンの合成過程において、窒素含有化合物と接触させることによって、窒素を含有するブルッカイト型結晶含有酸化チタンのゾルが得られる。該ゾルから得られた薄膜は透明であり、なおかつ光触媒として可視光に対しても応答性を有する。したがって、種々の基材に対して、意匠性を損なうことなく、可視光応答型の光触媒能を付与することができる。また、薄膜化の過程で高温での焼成を必須としないため、熱に弱い基材への適用も可能である。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 9 1 8 8 1
受付番号	5 0 3 0 1 1 1 6 9 0 6
書類名	特許願
担当官	西村 明夫 2 2 0 6
作成日	平成 1 5 年 7 月 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 1 5 年 7 月 4 日



特願 2 0 0 3 - 1 9 1 8 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 0 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
氏 名	昭和電工株式会社